```
ANSWER 3 OF 3 CA COPYRIGHT 2004 ACS on STN
    133:282748 CA
ΑN
    Entered STN: 02 Nov 2000
ED
    Transparent polycarbonate-polysiloxane laminates with good impact and
ΤI
    weather resistance for automobile and building windows
    Hikosaka, Takaaki; Sakamoto, Shuji
IN
    Idemitsu Kosan Co., Ltd., Japan
PΑ
    Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 18 pp.
SO
    CODEN: JKXXAF
DT
    Patent
LΑ
    Japanese
IC
    ICM B32B027-28
     ICS B32B017-10; C08G064-08; C08G071-02; C08L069-00
     38-3 (Plastics Fabrication and Uses)
CC
     Section cross-reference(s): 35
FAN.CNT 1
                                         APPLICATION NO.
                                                               DATE
                       KIND DATE
    PATENT NO.
                                          -----
     _____
                       ----
                              _____
                                                                19990329
                       A2
                               20001010 JP 1999-86881
    JP 2000280414
                              19990329
PRAI JP 1999-86881
CLASS
             CLASS PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
 PATENT NO.
 ______
 JP 2000280414 ICM
                       B32B027-28
                       B32B017-10; C08G064-08; C08G071-02;
                ICS
                       C08L069-00
     The laminates are composed of polycarbonate-polysiloxane-based polymer
AB
     middle layers having Si-C bonding in the main chain and inorg. glass
     and/or polycarbonate layers. Thus, a copolymer of COC12,
     2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane (I), and HO-1,2-C6H4-
     (CH2)3(SiMe2O)23SiMe2(CH2)3-1,2-C6H4OH was sandwiched between a glass
     sheet and a I-based polycarbonate sheet and hot-pressed to give a laminate
     with yellowing index 5 after staying at 50° and relative humidity
     80% under UV radiation for 3 mo.
     polycarbonate polysiloxane glass laminate transparent window; phosgene
ST
     hydroxyphenyl propane siloxane laminate; impact weather resistance
     polycarbonate polysiloxane laminate
ΙT
     Glass, uses
     Polycarbonates, uses
     RL: PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES
        (laminate with polycarbonate-polysiloxane layer; transparent
        polycarbonate-polysiloxane laminates with good impact and weather
        resistance for automobile and building windows)
     Polysiloxanes, uses
IT
     Polysiloxanes, uses
     Polysiloxanes, uses
     RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or
     engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
        (polycarbonate-polycarbosilane-, block; transparent
        polycarbonate-polysiloxane laminates with good impact and weather
        resistance for automobile and building windows)
ΙT
     Polysiloxanes, uses
     RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or
     engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
        (polycarbonate-polycarbosilane-, graft; transparent
        polycarbonate-polysiloxane laminates with good impact and weather
        resistance for automobile and building windows)
ΙT
     Polyurethanes, uses
     RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or
     engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
        (polycarbonate-polycarbosilane-polysiloxane-, block; transparent
```

1.8

```
polycarbonate-polysiloxane laminates with good impact and weather
        resistance for automobile and building windows)
IT
    Polysiloxanes, uses
    RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or
     engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
        (polycarbonate-polycarbosilane-polyurethane-, block; transparent
        polycarbonate-polysiloxane laminates with good impact and weather
        resistance for automobile and building windows)
     Polycarbosilanes
IT
    RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or
     engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
        (polycarbonate-polysiloxane-, graft; transparent polycarbonate-
        polysiloxane laminates with good impact and weather resistance for
        automobile and building windows)
ΙT
     Polycarbosilanes
     RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or
     engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
        (polycarbonate-polysiloxane-polyurethane-, block; transparent
        polycarbonate-polysiloxane laminates with good impact and weather
        resistance for automobile and building windows)
ΙT
     Polycarbosilanes
     Polycarbosilanes
     Polycarbosilanes
     RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or
     engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
        (polycarbonate-siloxane-, block; transparent polycarbonate-polysiloxane
        laminates with good impact and weather resistance for automobile and
        building windows)
     Polycarbosilanes
TΤ
     RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or
     engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
        (polycarbonate-siloxane-, graft; transparent polycarbonate-polysiloxane
        laminates with good impact and weather resistance for automobile and
        building windows)
ΙT
     Polycarbonates, uses
     RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or
     engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
        (polycarbosilane-polysiloxane-, graft; transparent polycarbonate-
        polysiloxane laminates with good impact and weather resistance for
        automobile and building windows)
     Polycarbonates, uses
IT
     RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or
     engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
        (polycarbosilane-polysiloxane-polyurethane-, block; transparent
        polycarbonate-polysiloxane laminates with good impact and weather
        resistance for automobile and building windows)
     Polycarbonates, uses
IΤ
                                 والمستعدد والإسهوان
     Polycarbonates, uses
     Polycarbonates, uses
     RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or
     engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
        (polycarbosilane-siloxane-, block; transparent polycarbonate-
        polysiloxane laminates with good impact and weather resistance for
        automobile and building windows)
IT
     Polycarbonates, uses
     RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or
     engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
        (polycarbosilane-siloxane-, graft; transparent polycarbonate-
        polysiloxane laminates with good impact and weather resistance for
        automobile and building windows)
ΙT
     Impact-resistant materials
     Transparent materials
```

Windows

1

(transparent polycarbonate-polysiloxane laminates with good impact and weather resistance for automobile and building windows)

IT Laminated plastics, uses

IT

TΤ

RL: PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(transparent polycarbonate-polysiloxane laminates with good impact and weather resistance for automobile and building windows)

24936-68-3, uses 25037-45-0, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propane-carbonic acid copolymer 25135-52-8, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane-carbonic acid copolymer, sru 26471-16-9, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane-carbonic acid copolymer 28902-22-9 129510-27-6, Carbonic acid-3,3,5-trimethyl-1,1-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane copolymer, sru 138005-52-4 156147-41-0

RL: PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(laminate with polycarbonate-polysiloxane layer; transparent polycarbonate-polysiloxane laminates with good impact and weather resistance for automobile and building windows)

75-44-5DP, Phosgen, polymer with biphenol, bis(hydroxyphenyl)phenylethane, and aminopropyldimethylsilyl-terminated siloxane 92-88-6DP, 4,4'-Biphenol, polymer with bis(hydroxyphenyl)phenylethane, phosgene, and aminopropyldimethylsilyl-terminated siloxane 1571-75-1DP, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenylethane, polymer with biphenol, phosgene, and aminopropyldimethylsilyl-terminated siloxane 156048-34-9DP, Dimethylsilanediol-diphenylsilanediol copolymer, aminopropyldimethylsilylterminated, polymer with bis(hydroxyphenyl)phenylethane, phosgene, and 170791-15-8P 299926-28-6P 299926-29-7P 299926-30-0DP, biphenol terminated with p-tert-butylphenol

RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)

(transparent polycarbonate-polysiloxane laminates with good impact and weather resistance for automobile and building windows)

```
ANSWER 1 OF 1 REGISTRY COPYRIGHT 2004 ACS on STN
L2
     28902-22-9 REGISTRY
RN
     Carbonic acid, polymer with [1,1'-biphenyl]-4,4'-diol and
CN
     4,4'-(1-methylethylidene)bis[phenol] (9CI) (CA INDEX NAME)
OTHER CA INDEX NAMES:
     4,4'-Biphenyldiol, polyester with carbonic acid and 4,4'-
     isopropylidenediphenol (8CI)
     Carbonic acid, polyester with 4,4'-biphenyldiol and 4,4'-
CN
     isopropylidenediphenol (8CI)
     Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene)bis-, polymer with [1,1'-biphenyl]-4,4'-
CN
     diol and carbonic acid (9CI)
     Phenol, 4,4'-isopropylidenedi-, polyester with 4,4'-biphenyldiol and
CN
     carbonic acid (8CI)
     [1,1'-Biphenyl]-4,4'-diol, polymer with carbonic acid and
CN
     4,4'-(1-methylethylidene)bis[phenol] (9CI)
OTHER NAMES:
     4,4'-Biphenyldiol-bisphenol A-carbonic acid copolymer
     в 300
CN
CN
     B 300 (polycarbonate)
     Bisphenol A-4,4'-biphenol-carbonic acid copolymer
CN
     Bisphenol A-4,4'-biphenyldiol-carbonic acid copolymer
CN
     Bisphenol A-carbonic acid-4,4'-dihydroxybiphenyl copolymer
CN
CN
     BP-PC
     Makrolon DP 1-1848
CN
     (C15 H16 O2 . C12 H10 O2 . C H2 O3)x
MF
CI
     PMS, COM
     Polycarbonate, Polycarbonate formed
PCT
                  CA, CAPLUS, CHEMCATS, IFICDB, IFIPAT, IFIUDB, USPAT2,
LC
     STN Files:
       USPATFULL
       CAplus document type: Conference; Journal; Patent
DT.CA
       Roles from patents: PREP (Preparation); PRP (Properties); USES (Uses)
RL.P
       Roles for non-specific derivatives from patents: PREP (Preparation);
RLD.P
       USES (Uses)
RL.NP Roles from non-patents: PRP (Properties); USES (Uses)
     CM
          1
     CRN 463-79-6
     CMF
          C H2 O3
HO- C- OH
          2
     CM
     CRN
          92-88-6
          C12 H10 O2
     CMF
```

CRN 80-05-7 CMF C15 H16 O2

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2000-280414

(43) Date of publication of application: 10.10.2000

(51)Int.Cl.

B32B 27/28 B32B 17/10 C08G 64/08 C08G 71/02

CO8L 69/00

(21)Application number: 11-086881

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing:

29.03.1999

(72)Inventor: HIKOSAKA TAKAAKI

SAKAMOTO HIDEJI

# (54) LAMINATE

# (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To ensure that a laminate has high transparency and high impact resistance and is free from the deleterious change of its quality due to an exposure to environments for a long time by forming the laminate of a polycarbonate siloxane copolymer layer containing a siloxane unit in the main chain of a polymer through a silicon-carbon bond.

SOLUTION: The laminate is formed of a polycarbonate siloxane copolymer having a repeating unit of formulae I, II in the main chain of a polymer. In the formulae, R1 is hydrogen and a halogen atom; R2, R3, R4 are each a hydrogen atom; R1-R4 are a 1-6C substituted/nonsubstituted alkyl group, alkenyl group, alkynyl group (R1 only) and alkyloxy group, and a 6-12C substituted/non-

substituted aryl group; X is a single bond, -CR3R4-, a 5-11C substituted/non- substituted cycloalkylidene group and a 2-12C substituted/non-substituted α, ωalkylene group and the like; a, b are an integer of 1-6, 0-200, and s, t are the molar fraction of a repeating unit and [s/ (s+t)=0.0001-0.5.

#### \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

#### **CLAIMS**

[Claim(s)]

[Claim 1] The layered product which has at least the polycarbonate-siloxane system copolymer layer which contains a siloxane unit through a silicon-carbon to carbon bond in a principal chain.

[Claim 2] A polycarbonate-siloxane system copolymer is the following general formula [1] and [2], and [Formula 1].

R1 among [a formula [1] and [2] The alkyl group which is not permuted [ the permutation of a hydrogen atom, a halogen atom, and carbon numbers 1-6, or ], The alkynyl group which is not permuted [ the permutation of the alkenyl radical which is not permuted / the permutation of carbon numbers 1-6, or /, and carbon numbers 1-6, or ], the alkyloxy radical which is not permuted [ the permutation of the aryl group which is not permuted / the permutation of carbon numbers 6-12, or /, or carbon numbers 1-6, or ] -- it is -- R2 The alkenyl radical which is not permuted [ the permutation of the alkyl group which is not permuted / the permutation of carbon numbers 1-6, or /, and carbon numbers 1-6, or ], It is the alkyloxy radical which is not permuted [ the permutation of the aryl group which is not permuted / the permutation of carbon numbers 6-12, or /, or carbon numbers 1-6, or ]. Moreover, X Single bond, -O-, -S-, -SO-, -SO2-, -CO-, and -CR three R4 - (however, R3 R4) The alkenyl radical which is not permuted [ the permutation of the alkyl group which is not permuted / the permutation of a hydrogen atom and carbon numbers 1-6, or /, and carbon numbers 1-6, or ], It is the alkyloxy radical which is not permuted [ the permutation of the aryl group which is not permuted / the permutation of carbon numbers 6-12, or /, or carbon numbers 1-6, or ], alpha which is not permuted [ the permutation of the cyclo alkylidene radical which is not permuted / the permutation of carbon numbers 5-11, or /, and carbon numbers 2-12, or ], It is the arylene radical which is not permuted [ the permutation of the PIRAJIRIDEN radical which is not permuted / an omega-alkylene group, 9, and 9-full ORENIRIDEN radical, 1, 8menthonaphtene diyl radical, 2, 8-menthonaphtene diyl radical, a permutation, or / or carbon numbers 6-24, or ]. And a is the integer of 1-6, b is the integer of 0-200, and s and t show the mole fraction of each repeating unit, and satisfy the relation of [s/(second+t)] =0.0001-0.5.] The layered product according to claim 1 which is a copolymer which comes out and has the repeating unit expressed.

[Claim 3] A polycarbonate-siloxane system copolymer is the following general formula [3] and [4], and [Formula 2].

R1, R2, and X, a, b, s and t have R1 in the above-mentioned general formula [1] and [2], R2, and the same semantics as X, a, b, s, and t among [a formula [3] and [4]. Moreover, it is the layered product according to claim 1 which is a copolymer which has the repeating unit which c is the integer of 1-6 and is expressed with] whose d is the integer of 0-200. [Claim 4] A polycarbonate-siloxane system copolymer is the following general formula [5] and [6], and [Formula 3].

$$\frac{\left(\begin{array}{c} \text{NH-}(\text{CH}_2)_a + \left(\begin{array}{c} \text{R}^2 \\ \text{Si-O} \\ \text{R}^2 \end{array}\right)_b + \left(\begin{array}{c} \text{R}^2 \\ \text{Si-}(\text{CH}_2)_a - \text{NH-} C \\ \text{O} \end{array}\right)_s}{\left(\begin{array}{c} \text{NH-}(\text{CH}_2)_a + \text{NH-} C \\ \text{O} \end{array}\right)_t}$$

The inside of [a formula [5] and [6], R1, R2, and X, a, b, s and t are a layered product according to claim 1 which is a copolymer which has the repeating unit expressed with the above-mentioned general formula [1] and [having R1 in 2], R2, and the same semantics as X, a, b, s, and t].

[Claim 5] The layered product which has a polycarbonate-siloxane system copolymer layer according to claim 1 to 4, and an inorganic glass layer and/or a polycarbonate resin layer at least.

[Claim 6] The layered product which makes the middle class a polycarbonate-siloxane system copolymer layer according to claim 1 to 4, and has an inorganic glass layer and/or a polycarbonate resin layer.

[Translation done.]

# (19) 日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公園番号 特開2000-280414 (P2000-280414A)

(43)公開日 平成12年10月10日(2000.10.10)

		(43)公開日 千成12年	
(51) Int.CL'	識別記号	ΡI	テーマコート (参考)
B32B 27/28		B32B 27/28	4F100
17/10		. 17/10	4J002
C08G 64/08		C08G 64/08	4J029
71/02		71/02	4 J O 3 4
C08L 69/00		COSL 69/00	
0002 33,33		審査請求 未請求 請求項の数	6 OL (全18頁)
(21)出願番号	<b>特膜平</b> 11-86881	(71)出題人 000183646	
		出光獎産株式会社	
(22) 出瀬日	平成11年3月29日(1999.3.29)	東京都千代田区丸の	内3」日1番1号
		(72)発明者 彦坂 高明	
		千葉県袖ケ浦市上泉	1280番炮
		(72)発明者 坂元 秀治	
		千葉県袖ケ浦市上泉	1280番地
		(74)代理人 100081765	
		弁理士 東平 正道	
			最終頁に続く

# (54) 【発明の名称】 積層体

# (57)【要約】

【課題】 高い透明性と耐衝撃性を兼ね備え、かつ 長期間の環境暴露によっても劣化することのない耐候性 を有する積層体を提供する。

【解決手段】 重合体主鎖中に珪素-炭素結合を介してシロキサン構造単位を含有するポリカーボネートーシロキサン共重合体の層を少なくとも有してなる積層体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 主鎖中に珪素-炭素結合を介してシロキ サン単位を含有するポリカーボネートーシロキサン系共 重合体層を少なくとも有する積層体。

\*【請求項2】 ポリカーボネートーシロキサン系共重合 体が、下記一般式〔1〕および〔2〕、 【化1】

[式[1][2]中、R1は、水素原子、ハロゲン原 子、炭素数1~6の置換もしくは無置換のアルキル基、 炭素数1~6の置換もしくは無置換のアルケニル基、炭 素数1~6の置換もしくは無置換のアルキニル基、炭素 数6~12の置換もしくは無置換のアリール基または炭 素数1~6の置換もしくは無置換のアルキルオキシ基で あり、R2 は、炭素数1~6の置換もしくは無置換のア ルキル基、炭素数1~6の置換もしくは無置換のアルケ ニル基、炭素数6~12の置換もしくは無置換のアリー 20 繰返し単位のモル分率を示し、〔s/(s+t)〕= ル基または炭素数1~6の置換もしくは無置換のアルキ ルオキシ基であり、また、Xは、単結合、一〇一、一S - - SO- -  $SO_2$  - - CO- -  $CR^3$   $R^4$  -(ただし、R3 R4 は、水素原子、炭素数1~6の置換 もしくは無置換のアルキル基、炭素数1~6の置換もし くは無置換のアルケニル基、炭素数6~12の置換もし くは無置換のアリール基または炭素数1~6の置換もし※

※くは無置換のアルキルオキシ基である)、炭素数5~1 1の置換もしくは無置換のシクロアルキリデン基、炭素 数2~12の置換もしくは無置換のα、ω-アルキレン 基、9,9-フルオレニリデン基、1,8-メンタンジ イル基、2,8-メンタンジイル基、置換もしくは無置 換のピラジリデン基または炭素数6~24の置換もしく は無置換のアリーレン基である。そして、aは1~6の 整数、bは0~200の整数であり、sおよびtは、各 0.0001~0.5の関係を満足する。〕で表される 繰返し単位を有する共重合体である請求項1に記載の積 層体。

【請求項3】 ポリカーボネートーシロキサン系共重合 体が、下記一般式〔3〕および〔4〕、 【化2】

(式(3)(4)中、 $R^1$ ,  $R^2$ , X, a, b, s, t は、上記一般式[1], [2] におけるR<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, X. a. b. s. tと同一の意味を有する。また、c は、1~6の整数であり、dは、0~200の整数であ 40 る〕で表される繰返し単位を有する共重合体である請求 項1に記載の積層体。

【請求項4】 ポリカーボネートーシロキサン系共重合 体が、下記一般式〔5〕および〔6〕、

【化3】

(式(5)(6)中、R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, X, a, b, s, t は、上記一般式〔1〕, 〔2〕におけるR<sup>1</sup> , R<sup>2</sup> , X. a. b. s. tと同一の意味を有する〕で表される 繰返し単位を有する共重合体である請求項1に記載の積

【請求項5】 請求項1~4のいずれかに記載のポリカ ーボネートーシロキサン系共重合体層と、無機ガラス層 50 および/またはポリカーボネート樹脂層を少なくとも有

する積層体。

【請求項6】 請求項1~4のいずれかに記載のポリカーボネートーシロキサン系共重合体層を中間層とし、無機ガラス層および/またはポリカーボネート樹脂層を有する積層体。

3

# 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、少なくとも、ポリカーボネートーシロキサン系共重合体層を有する積層体に関する。さらに詳しくは、耐候性と透明性および耐衡 10 撃性に優れ、自動車や構築物の窓ガラスや機械設備における覗き窓の透光板などに適した積層体に関する。

[0002]

【従来の技術】従来、自動車のウインドーガラスや機械 設備における覗き窓の透光板などの基材として、2枚の ガラス板の間にポリビニルブチラールやポリウレタンな どの接着剤からなる中間層を挟むことにより耐衝撃性を 高めた合わせガラスが用いられてきた。また、このよう な合わせガラスよりもさらに耐衝撃性を高めるため、透 明性と耐衝撃性に優れたポリカーボネート樹脂板と、ガ ラス板をポリビニルブチラールやポリウレタンなどの接 着剤からなる中間層を介して積層してなる透明性と耐衝 撃性を兼ね備えた透明基材が知られている。

【0003】このような構成を有する積層体は、透明性や耐衝撃性さらには層間剥離強度などにおいて優れた性能を有しているのであるが、長期使用している間に、中間層に用いられているポリビニルブチラールやポリウレタンなどの接着剤に含有される可塑剤がポリカーボネート樹脂層に移行して、このポリカーボネート樹脂層が自化し、透明性の低下を招くという難点がある。

【0004】そこで、このようなポリカーボネート樹脂層とガラス層を含む積層体であって、しかも中間層として可塑剤を含有しないポリシロキサンーポリカーボネートブロック共重合体の層を有する積層体が提案(特開昭50-69182号公報、特開平8-252897号公報)されている。このような構成からなる積層体においては、可塑剤のポリカーボネート樹脂層への移行による\*

\* 透明性の低下を抑制することはできるのであるが、ここで用いられているポリシロキサンーポリカーボネートブロック共重合体は、その共重合体鎖を構成するポリシロキサンブロック単位が、加水分解性の結合様式である「珪素一酸素ー炭素」を介して、ポリマー主鎖と結合している。そのため、この結合部位が大気中の水分により加水分解を受けて劣化し、黄色に変色したり、その機械的強度の著しい低下を招くという問題がある。

【0005】このようなことから、ボリカーボネート樹 ) 脂層やガラス層などの複数の層からなり、透明性と耐衝 撃性を兼ね備えるとともに、長期間の環境暴露によって も劣化することのない耐候性を有する積層体の開発が望 まれていた。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の事情 に基づいてなされてものであり、高い透明性と耐衝撃性 を兼ね備えるとともに、長期間の環境暴露によっても劣 化することのない耐候性を有する積層体を提供すること を目的とするものである。

20 [0007]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、重合体主鎖に珪素一炭素結合を介してシロキサン単位を含有するポリカーボネートーシロキサン系共重合体層を、少なくとも有する積層体が、高い透明性と耐衝撃性を備え、かつ長期間の環境暴露に耐え得る優れた耐候性を有することを見出し、これら知見に基づいて本発明をするに至った。【0008】すなわち、本発明の要旨は、下記のとおりである。

- 30 (1)主鎮中に珪素-炭素結合を介してシロキサン単位 を含有するポリカーボネート-シロキサン系共重合体層 を少なくとも有する積層体。
  - (2) ポリカーボネートーシロキサン系共重合体が、下 記一般式〔1〕および〔2〕、

[0009]

【化4】

【0010】〔式〔1〕〔2〕中、R1は、水素原子、 ※ ハロゲン原子、炭素数1~6の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数1~6の置換もしくは無置換のアルケニル基、炭素数1~6の置換もしくは無置換のアルキニル基、炭素数6~12の置換もしくは無置換のアリール 基または炭素数1~6の置換もしくは無置換のアルキル※50

※オキシ基であり、R<sup>2</sup> は、炭素数1~6の置換もしくは 無置換のアルキル基、炭素数1~6の置換もしくは無置 換のアルケニル基、炭素数6~12の置換もしくは無置 換のアリール基または炭素数1~6の置換もしくは無置 換のアルキルオキシ基であり、また、Xは、単結合、一 〇一、一S一、一SO一、一SO2 一、一CO一、一C

R³ R⁴ - (ただし、R³、R⁴ は、水素原子、炭素数 1~6の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数 1~6の置換もしくは無置換のアルケニル基、炭素数 6~1 2の置換もしくは無置換のアリール基または炭素数 1~6の置換もしくは無置換のアルキルオキシ基である)、炭素数 5~11の置換もしくは無置換のシクロアルキリデン基、炭素数 2~12の置換もしくは無置換のα、ω-アルキレン基、9、9-フルオレニリデン基、1、8-メンタンジイル基、2、8-メンタンジイル基、置換もしくは無置換のピラジリデン基または炭素数 6~24\*10

\*の置換もしくは無置換のアリーレン基である。そして、 aは1~6の整数、bは0~200の整数であり、sお よびtは、各操返し単位のモル分率を示し、〔s/(s +t)〕=0.0001~0.5の関係を満足する。〕 で表される繰返し単位を有する共重合体である前記

(1)に記載の積層体。(3)ポリカーボネートーシロキサン系共重合体が、下

[0011]

【化5】

【0012】〔式〔3〕〔4〕中、 $R^1$ ,  $R^2$ , X, a, b, s, tは、上記一般式〔1〕, 〔2〕における  $R^1$ ,  $R^2$ , X, a, b, s, tと同一の意味を有する。また、cは、 $1\sim6$ の整数であり、dは、 $0\sim20$ 0の整数である〕で表される繰返し単位を有する共重合体である前記〔1〕に記載の積層体。

(4) ポリカーボネートーシロキサン系共重合体が、下 記一般式 (5) および (6)、

[0013]

【化6】

$$\frac{\left(\begin{array}{c}
\text{NH} - (\text{CH}_2)_s - \left(\begin{array}{c}
\text{R}^2 \\ \dot{s}i - 0\right) - \left(\begin{array}{c}
\text{R}^2 \\ \dot{s}i - (\text{CH}_2)_s - \text{NH} - C - \right) - (\text{CH}_2)_s - (\text{CH}_2)$$

【0014】〔式〔5〕〔6〕中、R<sup>1</sup> , R<sup>2</sup> , X, a, b, s, tは、上記一般式〔1〕,〔2〕における R<sup>1</sup> , R<sup>2</sup> , X, a, b, s, tと同一の意味を有する〕で表される繰返し単位を有する共重合体である前記 (1) に記載の積層体。

- (5) 前記(1)~(4)のいずかに記載のポリカーボネートーシロキサン系共重合体層と、無機ガラス層および/またはポリカーボネート樹脂層を少なくとも有する積層体。
- (6)前記(1)~(4)のいずかに記載のポリカーボネートーシロキサン系共重合体層を中間層とし、無機ガラス層および/またはポリカーボネート樹脂層を有する積層体。

[0015]

【発明の実施の形態】本発明は、重合体主鎖中に珪素-※50 シ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ

20%炭素結合を介してシロキサン単位を含有するボリカーボネートーシロキサン系共重合体の層を、少なくとも1つの層として有する積層体である。そして、ここで用いるボリカーボネートーシロキサン系共重合体は、その主鎖の形態が直鎖状であっても環状であってもよく、さらに、このものの製造時に末端停止剤や分岐剤を加えて、特殊な末端構造や分岐構造が導入されているものであってもよい。

【0016】このボリカーボネートーシロキサン系共重合体は、その主鎮の化学構造において、この主鎮に含まれるシロキサン単位が、珪素一炭素結合を介して主鎮に結合することによって構成されている。さらに具体的には、このボリカーボネートーシロキサン系共重合体としては、例えば、前記一般式〔1〕および〔2〕、または前記一般式〔3〕および〔4〕、もしくは前記一般式〔5〕および〔6〕で表される繰返し単位からなるもの、あるいは、これら各2つの繰返し単位からなるボリカーボネート結合を有する繰返し単位からなるボリカーボネートーシロキサン系共重合体を好適に用いることができる。

40 【0017】そして、これら一般式〔1〕~〔6〕においてR¹~R⁴が表わすハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子が挙げられ、炭素数1~6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、2ーブチル基、tーブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられ、炭素数6~12のアリール基としては、フェニル基、トリル基、スチリル基、ビフェニリル基、ナフチル基などが挙げられ、炭素数1~6のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロボキ

基、2-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペンチルオキシ 基、ヘキシルオキシ基などが挙げられ、炭素数6~12 の置換もしくは無置換のアリールオキシ基としては、フ ェノキシ基、トリルオキシ基、スチリルオキシ基、ナフ チルオキシ基、ビフェニルオキシ基などが挙げられる。 【0018】また、これら一般式においてXが表わす炭 素数5~11の置換もしくは無置換のシクロアルキリデ ン基としては、1,1-シクロペンチリデン基、1,1 -シクロヘキシリデン基、3,3,5-トリメチルシク ロヘキシリデン基などが挙げられ、炭素数2~12の置 10 換もしくは無置換のα、ωーアルキレン基としては、エ チレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタ メチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オ クタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウ ンデカメチレン基、ドデカメチレン基などが挙げられ

【0019】さらに、これら一般式〔1〕と〔2〕、同 [3]と[4]および同[5]と[6]で表される繰返 し単位からなるポリカーボネートーシロキサン系共重合 体においては、これら2つの繰返し単位における前者の 20 モル比、すなわち、これら式中の〔s/(s+t)〕で 表されるモル比が、0.0001~0.5であるものが 好適に用いられる。このモル比が0.0001未満であ るものでは、このポリカーボネートーシロキサン系共重 合体層と積層するガラス板や合成樹脂板との間の接着性 の低下を招くようになる。また、このモル比が0.5を 超えるものでは、そのポリカーボネートーシロキサン系 共重合体自体の機械的強度に劣り、またこれを用いて形 成した層のガラス板や合成樹脂板との間の接着強度も低 いことから、上記の数値範囲のモル比を有するものを用 30 ン、ビス(3,5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニ いるのである。そして、これら一般式〔1〕、〔3〕、 [5]の各様返し単位のモル比は、いずれも0.001 ~0.3であるものがより好ましい。

【0020】また、本発明で用いるポリカーボネートー シロキサン系共重合体は、上記のポリカーボネート構造 単位の他、上記繰返し単位とは異なる化学構造のポリカ ーボネート構造や、ポリエステル構造、ポリウレタン構 造、ポリエーテル構造、ポリオレフィン構造、ポリアミ ド構造、ポリスルホン構造、ポリスチレン構造、エボキ シ樹脂構造、ポリシロキサン構造などの構造単位を、本 40 発明の目的達成を阻害しない範囲で含有するものであっ てもよい。

【0021】そして、本発明で用いるポリカーボネート -シロキサン系共重合体は、塩化メチレンを溶媒とする 温度0.5g/デシリットルの溶液の20℃における還 元粘度 [nsp/C]が、0.1~10.0デシリット ル/gの範囲内であるものが好適に用いられる。ここ で、ポリカーボネートーシロキサン系共重合体の還元粘 度が0.1デシリットル/g未満であると、機械的強度

gを超えるものでは、溶融粘度、溶液粘度のいずれも高 くなり、成形加工性が低下するからである。

【0022】つぎに、このような繰返し単位を有するポ リカーボネート樹脂を製造する方法については、例え ば、炭酸エステル形成性化合物としてホスゲンなどを用 い、適当な酸結合剤の存在下に、二価フェノールとシロ キサン構造単位を有するジヒドロキシ化合物とを反応さ せる方法、あるいは、炭酸エステル形成性化合物として ビスアリールカーボネートを用いてエステル交換法によ り製造する方法などを採用すればよい。ここで用いる二 価フェノールは、1種単独でも2種以上を併用してもよ く、またシロキサン構造単位を有するジヒドロキシ化合 物についても1種単独でも2種以上を併用してもよい。 これら反応は、必要に応じて末端停止剤および/または 分岐剤の存在下で行われる。

【0023】上記二値フェノールとしては、例えば、 4.4'ージヒドロキシピフェニル、3,3'ージフル オロー4, 4'ージヒドロキシビフェニル、4,4'ー ジヒドロキシー3,3'ージメチルビフェニル、4, 4'ージヒドロキシー2,2'ージメチルビフェニル、 4,4'ージヒドロキシー3,3'ージシクロヘキシル ピフェニル、3,3'ージアリルー4,4'ージヒドロ キシビフェニルなどの4,4'ージヒドロキシビフェニ ル類: ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) ジフェニルメタン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) フェニルメタン、ビス (3 ーメチルー4ーヒドロキシフェニル) メタン、ピス (3 ーノニルー4ーヒドロキシフェニル) メタン、ビス (3,5-ジメチルー4-ヒドロキシフェニル)メタ ル) メタン、ピス (3-クロロー4-ヒドロキシフェニ ル) メタン、ビス (3-フルオロー4-ヒドロキシフェ ニル) メタン、ピス (2-tert-ブチルー4-ヒド ロキシフェニル) フェニルメタン、ピス (2-ヒドロキ シフェニル) メタン、2ーヒドロキシフェニルー4ーヒ ドロキシフェニル) メタン、ビス (2-ヒドロキシー4 メチルフェニル) メタン、ビス (2ーヒドロキシー4ー メチルー6ーtertーブチルフェニル) メタン、ビス (2-ヒドロキシー4,6-ジメチルフェニル)メタ ン、1、1 ーピス(4 ーヒドロキシフェニル)エタン、 1, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、1, 1ービス (4ーヒドロキシフェニル) -1-フェニルエ タン、1、1ービス(4ーヒドロキシー3ーメチルフェ ニル) -1-フェニルエタン、1,1-ビス(4-ヒド ロキシー3ーフェニルフェニル) -1-フェニルエタ ン、2-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-2 - (4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、 1, 1-ビス (2-tert-ブチル-4-ヒドロキシ -3-メチルフェニル) エタン、1-フェニル-1, 1  $\sqrt{\kappa}$ が小さく、またこの還元粘度が10.0デシリットル $\sqrt{\kappa}$ 50 ービス $\sqrt{\kappa}$ 3 ーフルオロー $\sqrt{\kappa}$ 4 ーヒドロキシフェニル $\sqrt{\kappa}$ 3 エタ

ン、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-4-メチルフェニ ル) エタン、2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1ービス (4ーヒドロキシフェニル) プ ロパン、2、2ービス(2ーメチルー4ーヒドロキシフ ェニル) プロパン、2, 2ービス(3-メチルー4-ヒ ドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス(3-イソ プロピルー4ーヒドロキシフェニル) プロパン、2,2 ーピス (3-アリルー4-ヒドロキシフェニル) プロパ ン、2、2-ビス (3-sec-ブチルー4-ヒドロキ シフェニル) プロパン、2,2ービス(3ーフェニルー 10 キシフェニル)-3,3,5ートリメチルシクロヘキサ 4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス(3 ーシクロヘキシルー4ーヒドロキシフェニル) プロパ ン、2、2ービス(3ークロロー4ーヒドロキシフェニ ル) プロパン、2, 2ービス (3ーフルオロー4ーヒド ロキシフェニル) プロパン、2,2-ビス(3-ブロモ -4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス (4-ヒドロキシー3, 5-ジメチルフェニル) プロパ ン、1, 1-ビス (2-tert-ブチル-4-ヒドロ キシー5ーメチルフェニル) プロパン、2, 2ービス (4-ヒドロキシー3,5-ジクロロフェニル)プロパ 20 ン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジフルオ ロフェニル) プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ -3, 5-ジプロモフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-プロモー4-ヒドロキシー5-クロロフェニル) プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ー 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、 2, 2-ビス(2-ヒドロキシ-4-sec-ブチルフ ェニル) プロパン、2,2-ビス(2-ヒドロキシー 4,6-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ブタン、2, 2-(3-メ 30 チルー4ーヒドロキシフェニル) ブタン1, 1ービス (4-ヒドロキシフェニル) -2-メチルプロパン、 1.1-ビス(2-tert-ブチル-4-ヒドロキシ -5-メチルフェニル) -2-メチルプロバン、1, 1ービス (2ープチルー4ーヒドロキシー5ーメチルフェ ニル) ブタン、1、1-ビス (2-tert-ブチルー 4-ヒドロキシー5-メチルフェニル) ブタン、1,1 ービス (2-メチルー4-ヒドロキシー5-tert-ペンチルフェニル) ブタン、2, 2-ビス (4-ヒドロ キシー3,5-ジクロロフェニル) ブタン、2,2-ビ 40 ニル) ピラジン類;1,8-ビス(4-ヒドロキシフェ ス (4-ヒドロキシー3, 5-ジブロモフェニル) ブタ ン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メ チルブタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) -3-メチルブタン、3,3-ビス(4-ヒドロキシフ ェニル) ペンタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェ ニル) ヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニ ル) ヘプタン、2、2-ビス (2-tert-ブチルー 4-ヒドロキシー5-メチルフェニル) ヘプタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) オクタン、2,2 ービス (4ーヒドロキシフェニル) ノナン、2, 2ービ 50 ジヒドロキシナフタレン、1, 4ージヒドロキシナフタ

ス (4-ヒドロキシフェニル) デカン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ピス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)シク ロヘキサン、1,1ービス(4ーヒドロキシー3,5ー ジメチルフェニル) シクロヘキサン、1,1-ビス(3 ーシクロヘキシルー4ーヒドロキシフェニル) シクロヘ キサン、1,1-ビス(3-フェニルー4-ヒドロキシ フェニル) シクロヘキサン、1, 1ービス (4ーヒドロ ン、1、1-ビス(3-メチルー4-ヒドロキシフェニ ル) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンなどのビ ス (ヒドロキシフェニル) アルカン類 ; ビス (4-ヒド ロキシフェニル) エーテル、ビス (3-フルオロー4-ヒドロキシフェニル) エーテルなどのビス (4-ヒドロ キシフェニル) エーテル類; ビス (4-ヒドロキシフェ ニル) スルフィド、ビス (3-メチル-4-ヒドロキシ フェニル) スルフィドなどのビス (4-ヒドロキシフェ ニル) スルフィド類 ; ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホキシド、ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェ ニル) スルホキシドなどのビス (4-ヒドロキシフェニ ル) スルホキシド類 ; ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス(3ーメチルー4ーヒドロキシフェニ ル) スルホン、ビス (3-フェニルー4-ヒドロキシフ ェニル) スルホンなどのビス (4-ヒドロキシフェニ ル) スルホン類; 4, 4'ージヒドロキシベンゾフェノ ンなどのビス (4-ヒドロキシフェニル) ケトン類; 9, 9-ビス (4-ヒドロキシフェニル) フルオレン、 9, 9-ビス(3-メチルー4-ヒドロキシフェニル) フルオレン、9、9ービス(3ーフェニルー4ーヒドロ キシフェニル) フルオレンなどのビス (ヒドロキシフェ ニル) フルオレン類;4,4"ージヒドロキシーpータ ーフェニルなどのジヒドロキシ-p-ターフェニル類; 4.4'''ージヒドロキシーpークォーターフェニル などのジヒドロキシーpークォーターフェニル類;2, 5ービス (4ーヒドロキシフェニル) ピラジン、2,5 ピラジン、2,5ーピス(4ーヒドロキシフェニル)ー 2, 6-ジェチルピラジンなどのビス (ヒドロキシフェ ニル) メンタン、2,8-ビス(4-ヒドロキシフェニ ル) メンタン、1、8ーピス(3ーメチルー4ーヒドロ キシフェニル) メンタン、1,8-ビス(4-ヒドロキ シー3, 5ージメチルフェニル) メンタンなどのビス (ヒドロキシフェニル) メンタン類; 1, 4-ビス〔2 - (4-ヒドロキシフェニル) - 2-プロピル] ベンゼ ン、1,3-ビス〔2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル] ベンゼンなどのビス [2-(4-ヒドロ キシフェニル) -2-プロピル] ベンゼン類;1,3-

ドロキシナフタレン、2、7ージヒドロキシナフタレン などのジヒドロキシナフタレン類; レゾルシン、ヒドロ キノン、カテコールなどのジヒドロキシベンゼン類; 1, 1, 8, 8-テトラヒドロー1, 8-ジヒドロキシ パーフルオロオクタン、1、1、6、6-テトラヒドロ -1,6-ジヒドロキシパーフルオロヘキサンなどのジ ヒドロバーフルオロアルカン類などが挙げられる。 【0024】これら各種の二価フェノール類の中でも、 2. 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、 1.1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサ ン、 ビス (4-ヒドロキシフェニル) ジフェニルメタ ン、1、1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1-フ ェニルエタン、2,2-ピス(4-ヒドロキシー3-メ チルフェニル) プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキ シー3-フェニルフェニル) プロパン、4,4'-ジヒ ドロキシビフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル) スルホン、2,2ービス(3,5ージプロモー4ーヒド ロキシフェニル) プロパン、3,3-ビス(4-ヒドロ キシフェニル) ペンタン、9、9ービス (4ーヒドロキ 20 シー3ーメチルフェニル) フルオレン、ピス (4ーヒド ロキシフェニル) エーテル、4,4'ージヒドロキシベ ンゾフェノン、2,2-ビス(4-ヒドロキシー3-メ トキシフェニル) 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフル オロプロパン、レゾルシン、2,7-ジヒドロキシナフ タレンなどが好ましく、特に2,2-ビス(4-ヒドロ キシフェニル) プロパンが好ましい。

【0025】また、前記ポリカーボネートーシロキサン 共重合体の製造原料であるシロキサン構造単位を有する ジヒドロキシ化合物としては、例えば、下記の化合物が 30 好適に用いられる。

[0026] 【化7】

特開 
$$2000-280414$$
  
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$   
 $12$ 

[0027] 【化8】

14

13

[0028] 【化9】 【0029】 【化10】

HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-
$$\overset{CH_3}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}{\overset{CH_3}}}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}}}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}}}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}}{\overset{C}}{\overset{CH_3}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}{\overset{C}}}{\overset{C}}{\overset$$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 & \text{O} & \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 & \text{O} & \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 & \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 & \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 & \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 & \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3$$

$$\begin{array}{c} \text{H}_{3}\text{CO} \\ \text{HO} & \text{CH}_{3} & \text{CH}_{3} & \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{2})_{3} - \overset{\text{Si}}{\text{Si}} - \text{O} - \overset{\text{Si}}{\text{Si}} - \text{O} - \overset{\text{Si}}{\text{Si}} - \text{O} + \overset{\text{CH}_{3}}{\text{CH}_{2}})_{3} - \overset{\text{OCH}_{3}}{\text{OH}} \\ \text{CH}_{3} & \overset{\text{O}}{\text{CH}_{3}} & \overset{\text{CH}_{3}}{\text{CH}_{3}} & \overset{\text{CH}_{3}}{\text{CH}_{3}} \\ & & & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & \\ & &$$

[0030]

\* \*【化11】

17

$$\begin{array}{c} H_{2}N-(CH_{2})_{3} \begin{pmatrix} CH_{3} \\ Si-O \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} CH_{3} \\ Si-CH_{2} \end{pmatrix}_{3} - NH_{2} \\ CH_{3} \int_{f} CH_{3} \\ CH_{3} \int_{f} CH_{3} \\ CH_{3} \int_{f} CH_{3} - NH_{2} \\ H_{2}N-(CH_{2})_{3} \begin{pmatrix} Ph \\ Si-O \\ Ph \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} Ph \\ Si-(CH_{2})_{3} - NH_{2} \\ H_{2}N-(CH_{2})_{3} \begin{pmatrix} H \\ Si-O \\ H \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} H \\ Si-(CH_{2})_{3} - NH_{2} \\ H \end{pmatrix} \\ H_{2}N-(CH_{2})_{3} \begin{pmatrix} Si-O \\ Si-O \\ H \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} Si-(CH_{2})_{3} - NH_{2} \\ Si-(CH_{2})_{3} - NH_{2} \end{pmatrix}$$

【0031】 【化12】

\* \*30

H<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-
$$\overset{CH_3}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}}{\overset{CH_3}}{\overset{C}}{\overset{CH_3}}{\overset{C}}{\overset{C}$$

【0032】(上記式中のfは、1~400の整数であ る。〕つぎに、前記末端停止剤としては、一価のカルボ ン酸とその誘導体や、一値のフェノールを用いることが できる。例えば、p-tert-ブチルーフェノール、 pーフェニルフェノール、p-クミルフェノール、p-パーフルオロノニルフェノール、p-(パーフルオロノ ニルフェニル) フェノール、p-(パーフルオロキシル フェニル)フェノール、p-tert-パーフルオロブ . チルフェノール、1 - (P-ヒドロキシベンジル)パー フルオロデカン、p-{2-(1H, 1H-パーフルオ 10 ロトリドデシルオキシ)-1,1,1,3,3,3-へ キサフルオロプロピル] フェノール、3,5ービス(パ ーフルオロヘキシルオキシカルボニル) フェノール、p -ヒドロキシ安息香酸パーフルオロドデシル、p-(1 H. 1H-パーフルオロオクチルオキシ)フェノール、 2H、2H、9H-パーフルオロノナン酸、1,1, 1,3,3,3-テトラフロロー2-プロパノールなど が好適に用いられる。これら末端停止剤の添加割合は、 共重合組成比として、0.05~30モル%、さらに好 ましくは1~10モル%であり、この割合が30モル% 20 を超えると機械的強度の低下を招くことがあり、0.0 5モル%未満であると成形性の低下を招くことがある。 【0033】また、分岐剤の具体例としては、フロログ リシン、ピロガロール、4,6-ジメチルー2,4,6 ートリス (4-ヒドロキシフェニル) -2-ヘプテン、 2, 6-ジメチルー2, 4, 6-トリス (4-ヒドロキ シフェニル) -3-ヘプテン、2, 4-ジメチル-2, 4,6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)へプタン、 1,3,5ートリス (2-ヒドロキシフェニル) ベンゼ ン、1、3、5-トリス(4-ヒドロキシフェニル)べ 30 い2種の溶媒を用いて界面重縮合反応を行ってもよい。 ンゼン、1, 1, 1-トリス (4-ヒドロキシフェニ ル) エタン、トリス (4-ヒドロキシフェニル) フェニ ルメタン、2,2-ビス〔4,4-ビス(4-ヒドロキ シフェニル) シクロヘキシル] プロパン、2,4-ビス 〔2ービス(4ーヒドロキシフェニル)ー2ープロビ ル] フェノール、2、6ービス(2ーヒドロキシー5ー メチルベンジル) -4-メチルフェノール、2-(4-ェニル) プロパン、テトラキス (4-ヒドロキシフェニ ル) メタン、テトラキス〔4~(4-ヒドロキシフェニ 40 ルイソプロピル) フェノキシ ] メタン、2, 4-ジヒド ロキシ安息香酸、トリメシン酸、シアヌル酸、3,3-ピス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) -2-オ キソー2, 3ージヒドロインドール、3, 3ーピス(4) ーヒドロキシアリール) オキシインドール、5ークロロ イサチン、5, 7ージクロロイサチン、5ープロモイサ チンなどが挙げられる。

19

【0034】これら分岐剤の添加量は、共重合組成比で 30モル%以下、好ましくは5モル%以下であり、これ が30モル%を超えると成形性の低下を招くことがあ

る。炭酸エステル形成性化合物としては、ホスゲンなど の各種ジハロゲン化カルボニルや、クロロホーメートな どのハロホーメート、炭酸エステル化合物などを用い、 酸結合剤の存在下に重縮合を行う反応は、通常、溶媒中 で行う。ホスゲンなどのガス状の炭酸エステル形成性化 合物を使用する場合、これを反応系に吹き込む方法が好 適に採用できる。この炭酸エステル形成性化合物の使用 割合は、反応の化学量論比(当量)を考慮して適宜調整 すればよい。

【0035】酸結合剤としては、例えば水酸化ナトリウ ム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウム などのアルカリ金属水酸化物や、炭酸ナトリウム、炭酸 カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩、ピリジンなどの有 機塩基、あるいはこれらの混合物を用いることができ る。この酸結合剤の使用割合も反応の化学量論比(当 量) を考慮して適宜調整すればよい。 具体的には、原料 の二価フェノールの水酸基1モル当たり、1当量もしく はそれより過剰量、好ましくは1~5当量の酸結合剤を 使用すればよい。

【0036】ここで用いる溶媒としては、トルエン、キ シレンなどの芳香族炭化水素や、塩化メチレン、クロロ ホルム、1.1ージクロロエタン、1,2ージクロロエ タン、1,1,1ートリクロロエタン、1,1,2ート リクロロエタン、1、1、1、2-テトラクロロエタ ン、1,1,2,2ーテトラクロロエタン、ペンタクロ ロエタン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、 アセトフェノンなどが好適なものとして挙げられる。こ れら溶媒は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組 み合わせて用いてもよい。さらに、互いに混ざり合わな 【0037】また、前記触媒としては、トリメチルアミ ンや、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、ピリジン、ジメチルア ニリンなどの三級アミン、トリメチルベンジルアンモニ ウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロ ライド、トリブチルベンジルアンモニウムクロライド、 トリオクチルメチルアンモニウムクロライド、テトラブ ヒドロキシフェニル) -2-(2,4-ジヒドロキシフ デルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウー・・・・ ムブロマイドなどの四級アンモニウム塩、テトラブチル ホスホニウムクロライド、テトラブチルホスホニウムブ ロマイドなどの四級ホスホニウム塩などが好適である。 【0038】さらに、所望により、この反応系に亜硫酸 ナトリウムやハイドロサルファイドなどの酸化防止剤を 少量添加してもよい。つぎに、前記重縮合反応を行う際 の反応条件については、反応温度は、通常、0~150 ℃、好ましくは5~40℃であり、反応圧力は減圧、常 圧、加圧のいずれでもよいが、通常は常圧もしくは反応 系の自圧程度の加圧下に行うことができる。反応時間に ついては、反応温度により左右されるが、0.5分間~ 50 10時間、好ましくは1分間~2時間程度である。

【0039】ポリカーボネート樹脂の分子量の調節をす るには、例えば前記反応条件の選択、前記末端停止剤や 分岐剤の使用量の増減などにより行うことができる。ま た、場合によっては、得られた重合体に適宜物理的処理 (混合、分画など)および/または化学的処理(ポリマ 一反応、部分分解処理など)を施して所望の分子量範囲 のものを得るようにしてもよい。

21

【0040】このポリカーボネート樹脂の製造法は、様 々な態様で実施可能であり、例えば前記二価フェノール および/またはシロキサン構造単位を有するジヒドロキ 10 シ化合物とホスゲンなどを反応させて、ポリカーボネー トオリゴマーを製造し、ついでこのポリカーボネートオ リゴマーに、上記二価フェノールおよび/またはシロキ サン構造単位を有するジヒドロキシ化合物を、前記溶媒 および酸結合剤のアルカリ水溶液の混合液の存在下に反 応させる方法を採用してもよい。また、前記二価フェノ ールおよび/またはシロキサン構造単位を有するジヒド ロキシ化合物とホスゲンを、前記溶媒とアルカリ水溶液 との混合液中で反応させる方法を採用してもよい。通常 は、前者の、予めポリカーボネートオリゴマーを製造す 20 る方法が効率的であることから好ましい。

【0041】ポリカーボネートオリゴマーを製造するに は、まず、アルカリ水溶液に二価フェノールおよび/ま たはシロキサン構造単位を有するジヒドロキシ化合物 (必要に応じて分岐剤を含めて)を溶解し、二価フェノ ールのアルカリ水溶液を調製する。ついで、このアルカ リ水溶液と塩化メチレンなどの有機溶媒との混合液に、 ホスゲンを導入して反応させ、二価フェノールおよび/ またはシロキサン構造単位を有するジヒドロキシ化合物 のポリカーボネートオリゴマーを合成する。ついで、反 30 応溶液を水相と有機相とに分離し、ポリカーボネートオ リゴマーを含む有機相を得る。この際、アルカリ水溶液 のアルカリ濃度は、0.1~10重量%の範囲が好まし く、また有機相と水相との容積比は、10:1~1:1 0、好ましくは5:1~1:5の範囲である。反応温度 は、冷却下に通常0~70℃、好ましくは5~65℃で あり、反応時間は15分間~4時間、好ましくは30分 間~3時間程度である。このようにして得られるポリカ ーボネートオリゴマーの平均分子量は2000以下、重 合度は、通常20以下、好ましくは2~10量体のもの 40 である。

【0042】このようにして得られるポリカーボネート オリゴマーを含む有機相に、前記二価フェノールおよび /またはシロキサン構造単位を有するジヒドロキシ化合 物を加えて反応させる。反応温度は、通常10~50 ℃、好ましくは20~40℃であり、反応時間は、通常 30分間~2時間程度である。この反応にあたって、二 価フェノールおよび/またはシロキサン構造単位を有す るジヒドロキシ化合物は有機溶媒溶液および/またはア ルカリ水溶液として添加するのが望ましい。その添加順 50 合、ポリカーボネート樹脂層の厚みは、8mm以上と

序については、特に制限はない。なお、触媒、末端停止 剤および分岐剤などは、上記の製造法において、必要に 応じ、ポリカーボネートオリゴマーの製造時、その後の 高分子量化の反応時のいずれか、またはその両方におい て添加して用いることができる。

22

【0043】 つぎに、 このようにして得られたポリカー ボネートーシロキサン系共重合体を用いて成形した層を 有する積層体としては、上記ポリカーポネートーシロキ サン系共重合体層のほか、ガラス層や、透明性と耐衝撃 性を兼ね備えた合成樹脂層が好適に用いられる。ガラス としては、一般の無機ガラスでもよいし、強化ガラスで あってもよい。また、合成樹脂層としては、ポリカーボ ネート樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリメタク リル酸エステル樹脂、ABS樹脂、ポリアセタール樹 脂、トリオキサンとエチレンオキサイドからのアセター ル共重合樹脂、アクリル樹脂、ゴム変性アクリル樹脂、 エポキシ樹脂、ナイロン樹脂、フェノール樹脂、ポリフ ェニレンオキシド樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアリー ルエーテル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹 脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリプロピレン樹 脂、ポリスルホン樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン 樹脂、エチレン一酢酸ビニル樹脂などが好適に用いられ る。そして、これら合成樹脂層は、積層体の使途により 要求される特性、例えば耐熱性や透明性、耐衝撃性が個 別に要求される場合やこれら性質の2つ以上をともに満 足することが要求される場合などの各種要求特性に見合 った樹脂を選択使用すればよい。

【0044】そして、本発明の積層体の層構成について は、2枚の無機ガラス層の間に上記ポリカーボネートー シロキサン系共重合体からなる中間層を持つもの、無機 ガラス層と上記合成樹脂層との間に上記中間層を持つも の、無機ガラス層の上に上記ポリカーボネートーシロキ サン系共重合体層を持つもの、無機ガラス層/中間層/ 合成樹脂層/中間層/無機ガラス層の5層からなるもの など様々な形態に構成することができる。

【0045】また、この積層体を構成する層の厚みは、 積層体の使途やそこでの要求特性によって異なるので一 律に定めることはできないが、一般的な用途では、ガラ ス層の厚みを1~5mm、合成樹脂層の厚みを1~20 mmとし、中間層の厚みを0.1~2.0mmとしてあ るものが好適である。一般的にはこのような構成とする が、例えば自動車のウインドーガラスのように、格別に 高い安全性が要求される場合には、ガラス層として強化 ガラスを用い、合成樹脂層として耐衝撃性の高いポリカ ーボネート樹脂を用いるとともに、ポリカーボネート樹 脂層の厚みを強化ガラス層の厚みに対して相対的に高め て耐貫通性の向上をはかると同時に、中間層の厚みを大 きくして、衝撃によるガラス層や合成樹脂層の破砕片が 飛散するのを防止できるようにするのがよい。 この場

し、中間層の厚みは0.2mm以上とするのがよい。 【0046】また、本発明の積層体に用いる中間層およ び合成樹脂層には、必要に応じて各種の添加剤を加えて もよい。このような添加剤としては、熱安定剤、酸化防 止剤、紫外線吸収剤などがある。熱安定剤としては、例 えばステアリン酸カルシウム、ジアルカノール、脂肪族 第三級アミンなどが好適に用いられる。また、酸化防止 剤としては、t-ブチルヒドロキシトルエン、チバガイ ギー社製の「イルガノックス1010」などが好適に用 いられる。紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール 10 系やヒンダードアミン系の紫外線吸収剤が好ましい。べ ンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤としては、例えばチ バガイギー社製の「チヌピンP」、「チヌピン32・ 0」、「チヌビン326」、「チヌビン328」などが あり、ヒンダードアミン系の紫外線吸収剤としては、例 えばアデカアーガス社製の「LA-57」などが好適に 用いられる。

【0047】つぎに、本発明の積層体を製造する方法 は、従来公知の任意の成形方法を採用することができ る。すなわち、前記ポリカーボネートーシロキサン系共 20 重合体を押出機で溶融混練してシート状に押出す方法 や、ロールを用いて溶融混練してシート状に成形する方 法などによって得られる薄膜を、無機ガラス板の間に挟 み、あるいはこの無機ガラス板とポリカーボネート樹脂 シートなどとの間に挟み込んでサンドイッチ状に構成し たのち、加熱加圧することにより製造することができ る。さらに好ましくは、20torr以下の減圧下に脱 気し、加熱して各層間の接着を行うことによって、積層 体を得ることができる。

着強度を高めるために、ガラス板または合成樹脂シート の表面をプライマー処理をしておいてもよい。ここで用 いるのに適したプライマーとしては、ビニルアルコキシ シラン、アミノーアルキルアルコキシシラン、アルコキ シシラン、シリルパーオキシド、アミノーアルコキシシ ランなどである。

【0049】 このようにして得られる積層体は、高い透 明性と耐衝撃性を備え、かつ長期間の環境暴露に耐え得 る優れた耐候性を有することから、例えば自動車などの 物における窓、機械類の内部監視用の覗き窓など様々な 分野に使用することができる。

#### [0050]

【実施例】以下、実施例により、本発明をさらに具体的 に説明する。

#### 〔実施例1〕

(1) ポリカーボネートーシロキサン共重合体の製造 2. 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン74 gを、6重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液550ミ リリットルに溶解した溶液に、塩化メチレン250ミリ 50

リットルを加えて撹拌しながら、冷却下、該溶液にホス ゲンガスを950ミリリットル/分の割合で15分間吹 き込んだ。ついで、この反応液を静置して有機層を分離 し、重合度が2~4であり、分子末端がクロロホーメー ト基であるポリカーボネートオリゴマーの塩化メチレン 溶液を得た。

【0051】このポリカーボネートオリゴマーの塩化メ チレン溶液200ミリリットルに、塩化メチレンを加え て全量を450ミリリットルとした後、これに、下記式 [0052]

【化13】

$$HO \xrightarrow{\text{(CH}_2)_3} \left( \begin{array}{c} CH_2 \\ Si-O \\ CH_3 \end{array} \right)_f \begin{array}{c} CH_3 \\ Si-(CH_2)_3 \end{array} \right) OH$$

【0053】〔式中、fは23である。〕で表されるシ ロキサン構造を有するジヒドロキシ化合物80g、およ び2, 2-ピス(4-ヒドロキシフェニル) ブロパン 6.0gを、8重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液1 50ミリリットルと混合し、さらに、分子量調節剤とし てp-tertーブチルフェノール3.5gを加え、混 合液を激しく撹拌しながら、触媒として7重量%濃度の トリエチルアミン水溶液を2ミリリットル加え、28℃ において、攪拌下に1.5時間反応させた。

【0054】反応終了後、反応生成物を塩化メチレン1 リットルで希釈し、ついで、水1.5リットルで2回、 0.01規定濃度の塩酸1リットルで1回、さらに水1 リットルで2回の順で洗浄した後、有機層をメタノール 中に投入し、折出した固体を沪過し、乾燥して、ポリカ ーボネート-シロキサン共重合体を得た。上記で得られ 【0048】この積層成形に際して、さらにその層間接 30 たポリカーボネートーシロキサン共重合体につき、塩化 メチレンを溶媒とする濃度0.5g/デシリットルの溶 液の20℃で測定(以下の実施例も同一条件において測 定) した週元粘度 [カsp/c]は、0.42デシリッ トル/gであった。還元粘度の測定は、離合社製の自動 粘度測定装置VMR-042を用い、自動粘度用ウッベ ローデ改良型粘度計(RM型)で測定した。また、この ポリカーボネートーシロキサン共重合樹脂について測定 した1 H-NMRスペクトルにおいては、Oppmにジ メチルシロキサン構造単位に基づく吸収ピークが認めら 車輌におけるウインドーガラスや、建築物あるいは構築 40 れ、また1.7ppmに2,2-ビス(4-ヒドロキシ フェニル) ブロパンのイソプロピリデン基に基づく吸収 ピークが認められ、これらの強度比より、〔a〕2,2 ーピス (4-ヒドロキシフェニル) プロパンに由来する 繰返し単位と、〔b〕上記シリコーン化合物の残基に由 来する繰返し単位との共重合組成を算出した結果、

[a]:[b]=0.87:0.13って、この重合体は、下記化学構造を有するポリカーボ ネートーシロキサン共重合樹脂であるものと認められ た.

【0055】

### 【0056】(2)積層体の製造

積層材として、一辺の長さが400mmの正方形で厚みが3mmのガラス板と、一辺の長さが400mmの正方 10形で厚みが5mmのポリカーボネート樹脂〔原料; 2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロバン: 粘度平均分子量; 30,000〕板を用い、これらガラス板とボリカーボネート樹脂板の間に、上記(1)で得られたボリカーボネートーシロキサン系共重合体の厚さ1mmのシートを挟み込んでプレス成形した。ここでの成形時の温度は150℃、圧力は10kgf/cm²(G)、保持時間は5分間とした。ついで、1torrの減圧下、120℃において、15分間熱処理をすることにより、ガラス層/ボリカーボネートーシロキサン系共重合 20体からなる中間層/ボリカーボネート樹脂層の構成からなる積層体を得た。

#### (3) 積層体の評価

耐候性を評価するため、上記(2)で得られた積層体 を、温度50℃、温度80%に設定された恒温室内に載 置し、その上方から紫外線を照射し、3ケ月放置した。\* \*そして、その照射前後の積層体の外観および黄色度の変化を観測した。この黄色度は、JIS K-7103に従い、カラーメーターSM-3 (スガ試験機社製)を用い、かつ透過法によって測定をした。ここでの評価結果を第1表に示す。

26

#### 【0057】〔実施例2〕

(1) ポリカーボネートーシロキサン系共重合体の製造 実施例1の(1) において用いた2,2ービス(4ーヒ ドロキシフェニル) ブロパンに代えて、2,2ービス (3ーフェニルー4ーヒドロキシフェニル) ブロパン を、オリゴマー製造時に124g、重合時に9.9g用 い、かつシロキサン構造を有するジヒドロキシ化合物と して、下記

0 【0059】〔式中、fは23である。〕で表されるシロキサン構造を有するジヒドロキシ化合物を用いた他は、実施例1の(1)と同様にして、下記の式で表されるボリカーボネートーシロキサン系共重合体を得た。【0060】 【化16】

# 【0061】(2)積層体の製造

実施例1の(2)において用いたポリカーボネートーシロキサン系共重合体のシートに代えて、上記(1)で得られたポリカーボネートーシロキサン系共重合体のシートを用いた他は、実施例1の(2)と同様にして、積層体を得た。

#### (3)積層体の評価

上記(2)で得られた積層体につき、実施例1の(3) と同様にして、積層体の耐候性の評価をした。ここでの 評価結果を第1表に示す。

# 【0062】〔実施例3〕

(1) ポリカーボネートーシロキサン系共重合体の製造 実施例1の(1) において用いた2,2ービス(4ーヒ ドロキシフェニル) ブロバンに代えて、1,1ービス (4ーヒドロキシフェニル) シクロヘキサン87gをオ リゴマー製造時に、また9,9ービス(4ーヒドロキシ※50

※-3-メチルフェニル)フルオレン9.8gを重合時に 用い、かつシロキサン構造を有するジヒドロキシ化合物 として、下記、

[0063]

【化17】

【0064】〔式中、fは25である。〕で表されるシロキサン構造を有するジヒドロキシ化合物を用いた他は、実施例1の(1)と同様にして、下記の式で表されるポリカーボネートーシロキサン系共重合体を得た。 【0065】

【化18】

#### 【0066】(2)積層体の製造

実施例1の(2)において用いたポリカーボネートーシロキサン系共重合体のシートに代えて、上記(1)で得られたポリカーボネートーシロキサン系共重合体のシートを用いた他は、実施例1の(2)と同様にして、積層体を得た。

#### (3) 積層体の評価

上記(2)で得られた積層体につき、実施例1の(3) と同様にして、積層体の耐候性の評価をした。ここでの 評価結果を第1表に示す。

# 【0067】〔実施例4〕

(1) ポリカーボネートーシロキサン系共重合体の製造 実施例1の(1) において用いた2, 2-ビス(4-ヒ ドロキシフェニル) ブロパンに代えて、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン90 gをオリゴマー製造時に、また4, 4'-ビフェノール\* \*4.8gを重合時に用い、かつシロキサン構造を有する ジヒドロキシ化合物として、下記、

[0068]

【化19】

【0069】で表されるシロキサン構造を有するジヒドロキシ化合物を用いた他は、実施例1の(1)と同様にして、下記の式で表されるボリカーボネートーシロキサン系共重合体を得た。

[0070]

【化20】

$$\begin{array}{c|c}
 & CH_3 \\
 & CH_2 \\
 & CH_2 \\
 & CH_2 \\
 & CH_3 \\
 & O \\$$

#### 【0071】(2)積層体の製造

実施例1の(2)において用いたポリカーボネートーシロキサン系共重合体のシートに代えて、上記(1)で得られたポリカーボネートーシロキサン系共重合体のシートを用いた他は、実施例1の(2)と同様にして、積層体を得た。

## (3)積層体の評価

上記(2)で得られた積層体につき、実施例1の(3) 5mm〕を用いた他と同様にして、積層体の耐候性の評価をした。ここでの※50 て、積層体を得た。

#### ※評価結果を第1表に示す。

【0072】〔実施例5〕

## (1)積層体の製造

実施例1の(2)において用いたポリカーボネート樹脂板に代えて、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンを原料とし、粘度平均分子量が30,00であるポリカーボネート樹脂板〔400×400×5mm〕を用いた他は、実施例1の(2)と同様にして、積層体を得た。

#### (2)積層体の評価

上記(1)で得られた積層体につき、実施例1の(3) と同様にして、積層体の耐候性の評価をした。ここでの 評価結果を第1表に示す。

## 【0073】〔実施例6〕

#### (1) 積層体の製造

実施例1の(2)において用いたポリカーボネート樹脂板に代えて、3,3,5ートリメチルー1,1ービス(4ーヒドロキシフェニル)シクロヘキサンを原料とし、粘度平均分子量が30,000であるポリカーボネート樹脂板〔400×400×5mm〕を用いた他は、実施例1の(2)と同様にして、積層体を得た。

#### (2)積層体の評価

上記(1)で得られた積層体につき、実施例1の(3) と同様にして、積層体の耐候性の評価をした。ここでの 評価結果を第1表に示す。

# 【0074】〔実施例7〕

#### (1)積層体の製造

実施例1の(2)において用いたポリカーボネート樹脂板に代えて、2、2ービス(3ーメチルー4ーヒドロキ 20シフェニル)プロパンと、1ーフェニルー1、1ービス(4ーヒドロキシフェニル)エタンを、前者と後者のモル比=1:1の混合物を原料とし、粘度平均分子量が30、000であるポリカーボネート樹脂板〔400×400×5mm〕を用いた他は、実施例1の(2)と同様にして、積層体を得た。

#### (2)積層体の評価

上記(1)で得られた積層体につき、実施例1の(3) と同様にして、積層体の耐候性の評価をした。ここでの 評価結果を第1表に示す。

# 【0075】〔実施例8〕

#### (1)積層体の製造

性の評価をした。ここでの キサン系共重合体を得た。
30 【0079】
【化22】

\*

(CH<sub>2</sub>)

#### 【0080】(2)積層体の製造

実施例1の(2)において用いたポリカーボネートーシロキサン系共重合体のシートに代えて、上記(1)で得られたポリカーボネートーシロキサン系共重合体のシートを用いた他は、実施例1の(2)と同様にして、積層体を得た。

#### (3)積層体の評価

\*実施例1の(2)において用いたポリカーボネート樹脂板に代えて、2,2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパンと、4,4'ージヒドロキシビフェニルを、前者と後者のモル比=0.85:0,15の混合物を原料とし、粘度平均分子量が30,000であるポリカーボネート樹脂板〔400×400×5mm〕を用いた他は、実施例1の(2)と同様にして、積層体を得た。

30

#### (2) 積層体の評価

(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンを原料と 上記(1)で得られた積層体につき、実施例1の(3) し、粘度平均分子量が30,000であるポリカーボネ 10 と同様にして、積層体の耐候性の評価をした。ここでの ート樹脂板「400×400×5mm」を用いた他は、 評価結果を第1表に示す。

#### 【0076】〔実施例9〕

(1) ポリカーボネートーシロキサン系共重合体の製造 実施例1の(1) において用いた2,2ービス(4ーヒ ドロキシフェニル) プロバンに代えて、1,1ービス (4ーヒドロキシフェニル) -3,3,5ートリメチル シクロヘキサン101gをオリゴマー製造時に用い、ま たビス(4ーヒドロキシフェニル) ジフェニルメタン 9.2gを重合時に用い、シロキサン構造を有するジヒ ドロキシ化合物として、下記、

[0077]

【化21】

【0078】〔式中のfは、23である〕で表されるジ ヒドロキシ化合物を用いた他は、実施例1の(1)と同 様にして、下記の式で表されるポリカーボネートーシロ キサン系共重合体を得た。

※上記(2)で得られた積層体につき、実施例1の(3) と同様にして、積層体の耐候性の評価をした。ここでの 評価結果を第1表に示す。

#### 【0081】〔実施例10〕

## (1)積層体の製造

積層材として、実施例1の(2)において用いたガラス ※50 板(400×400×3mm)を2枚用い、これら2枚

のガラス板の間に、実施例1の(1)で製造したポリカーボネートーシロキサン系共重合体のシートを挟み込んで構成した積層体を得た。この場合の積層成形条件は、 実施例1の(2)と同様にした。

#### (2)積層体の評価

上記(1)で得られた積層体につき、実施例1の(3) と同様にして、積層体の耐候性の評価をした。ここでの 評価結果を第1表に示す。

## 【0082】〔実施例11〕

# (1) 積層体の製造

積層材として、実施例1の(2)において用いたガラス板〔400×400×3mm〕2枚を表面材として用い、実施例1の(2)において用いたポリカーボネート樹脂板〔400×400×5mm〕1枚を中芯材として用い、これらガラス板とポリカーボネート樹脂板との接合面2ケ所に、実施例1の(1)で製造したポリカーボネートーシロキサン系共重合体のシートを挟み込んで構\*

\*成した積層体を得た。この場合の積層成形条件は、実施例1の(2)と同様にした。

32

#### (2)積層体の評価

上記(1)で得られた積層体につき、実施例1の(3) と同様にして、積層体の耐候性の評価をした。その評価 結果を第1表に示す。

## 【0083】(比較例1)

#### (1)積層体の製造

積層材として、実施例1の(2)において用いたガラス 10 板 [400×400×3mm]と、ポリカーボネート樹脂板 [400×400×5mm]を用い、これらガラス板とポリカーボネート樹脂板との間に、特開昭50-69182号公報に開示された方法にしたがって製造した下記、

【0084】 【化23】

【0085】で表される化学構造を有し、かつ、その粘度平均分子量が17,000であるポリカーボネートーシロキサン系共重合体のシートを、挟み込んで構成した 稽層体を得た。

# 【0086】(2)積層体の評価

上記(1)で得られた積層体につき、実施例1の(3) と同様にして、積層体の耐候性の評価をした。その評価 30 結果を第1表に示す。

[0087]

【表1】

×

第1表

7				
美級列 (比較列)	<b>耐酸性酸的</b> の質質度	研究性の複数 の英語度	耐酸性調整 の対极	
1	3	5	変化し	
2	3	5	刻なし	
3	4	7	変はし	
4	3	6	刻なし	
5	3	5	数はし	
6	4	7	刻なし	
7	3	5	変はい	
8	3	6	変なし	
9	3	6	変なし	
10	3	5	変化し	
11	3	6	変なし	
(1)	3	12	一部、接着部 にクラックが 発生	

40

×

#### [0088]

【発明の効果】本発明の積層体は、高い透明性と耐衝撃性を兼ね備えるとともに、長期間の環境暴露によっても 劣化することのない優れた耐候性を有するものである。

# フロントページの続き

F ターム(参考) 4F100 AG00B AG00C AK45A AK45B AK45C AK52A AL01A BA02 BA03 BA07 BA10B BA10C GB07 GB32 GB51 JK10 JL09 JN01

4J002 CG001 CK011 CP031 GF00
4J029 AA09 AB07 AC02 AD01 AE03
AE18 BB09A BB09B BB10A
BB10B BE05A BE05B BG07X
BG08X BG20X BH01 BH02
BH04 DA10 DB07 DB10 DB13
KB02

4J034 SA06 SA08 SB04 SC04 SC06 SC09 SD02 SD05